

연구노트

GC-ECD와 GC-MSD를 이용한 유니코나졸 잔류실태조사

김은정* · 홍채규 · 최수정 · 이윤정 · 황인숙 · 김무상 · 채영주
서울시보건환경연구원 강남농수산물검사소 농산물검사팀

Monitoring of Uniconazole by Using GC-ECD and GC-MSD

Eun-Jeung Kim*, Chae-Kyu Hong, Su-Jeong Choi, Yun-Jeong Lee, In-Sook Hwang,
Moo-Sang Kim, and Young-Zoo Chae

Kangnam Agricultural Products Inspection Team, Kangnam Agro-marine Products Inspection Center,
Research Institute of Public Health & Environment

Abstract We evaluated the presence of uniconazole residual pesticide in agricultural products by using multiclass pesticide multiresidue methods. Samples were collected from January to August, 2012. The pesticide was detected in 14 samples among the 3,632 samples tested. Amount of the uniconazole pesticide ranged from 0.098 to 2.2 mg/kg in the 14 samples. This method was described for the simultaneous determination of uniconazole by using gas chromatography with an electron capture detector (GC-ECD) and mass spectrometry (MS). For evaluating the GC-ECD method, uniconazole was spiked into gyeojachae at a level of 0.05, 0.5 mg/kg. The recoveries of uniconazole with the GC-ECD method ranged from 98.9-109.4%. The results indicate that our method of simultaneous analysis is applicable to uniconazole analysis.

Keywords: uniconazole, gas chromatography, simultaneous determination, monitoring

서 론

식물성장조절제(plant growth regulator)란 식물에 처리했을 때 식물의 성장과 발육을 조절하거나 직접적인 영향을 주는 유기합성 물질이다. 그러므로 성장조절제의 부적절한 사용은 인체에 큰 피해를 줄 뿐만 아니라, 재배하고 있는 농작물에도 많은 피해를 줄 수 있다(1).

최근 농산물 중 엽채류에 사용되고 있는 성장조절제 중 uniconazole [(E)-(RS)-1-(4-chloro-phenyl)-4,4-di-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol]은 식물성장 억제제로 사용되고 있다는 보고가 있다(2).

또한 uniconazole과 같이 식물 성장을 억제하는 식물생장왜화제는 식물의 줄기 신장을 억제하는 효과를 지니고 있으며, 그 외의 작용으로 꽃의 발육에 도움을 주고, 엽의 신장보다는 엽육을 두텁게 하여 생육에 불량한 환경을 극복하게 하는데 도움을 주는 효과가 있는 것으로 알려져 있다(3).

농약의 분석방법은 크게 두가지로 분류할 수가 있는데, 한가지 농약에 대하여 분석하는 단성분 분석법과 여러 가지 농약들을 같은 전처리법과 동일한 기기조건 하에서 한꺼번에 분석할 수 있는 다성분 동시분석법이 있다. 농산물 중 여러 농약들을 신속하

게 검출하는데 있어서는 다성분 동시분석법이 더욱 효율적이다(4). 그러므로 최근의 농약분석법에 대한 연구는 한가지 농약만을 분석하는 단성분 분석법보다는 여러 가지 농약을 동시에 분석하는 방향으로 연구되고 있다(5,6).

최근 uniconazole의 분석법에 대한 연구는 liquid chromatography를 이용한 방법(7-9)이 많이 보고되어 있으며, gas chromatography를 이용한 연구는 미비한 실정이다. gas chromatography를 이용한 방법은 liquid chromatography에 비해 사용방법이 간편하고 여러가지 용매를 지속적으로 만들 필요가 없기 때문에 유지비용 및 노동력이 적게 들어가는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 uniconazole에 대하여 GC-ECD 및 GC-MSD를 이용하여 식품공전상의 동시 다성분 분석법을 적용하고, 서울 시내에 유통되고 있는 농산물 중 엽채류에서 uniconazole의 잔류실태조사를 실시하여 향후 uniconazole 농약 관리 방안을 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

2012년 1월부터 8월까지 서울지역에 유통되고 있는 농산물 중 엽채류 3,632건에 대하여 잔류실태조사를 실시하였다.

표준품 및 시약

Uniconazole 표준품은 Wako Pure Chemical Industries Ltd. (Osaka, Japan) 제품을 사용하였고 추출용매인 아세트니트릴은 Honeywell (Morristown, NJ, USA) 제품인 잔류농약 분석용을 사용하였고, NaCl은 Tedia (Fairfield, OH, USA), 그 외 분석시약은 잔류농약 분석용 시약 및 특급시약을 사용하였다.

Shark skin 여과지는 E&K (Santa Clara, CA, USA), 0.2 µm

*Corresponding author: Eun-Jeung Kim, Kangnam Agricultural Products Inspection Team, Kangnam Agro-marine Products Inspection Center, Research Institute of Public Health & Environment, Seoul 138-160, Korea
Tel: 82-2-3401-6291
Fax: 82-2-3401-6742
E-mail: ejvet@seoul.go.kr
Received October 8, 2012; revised March 20, 2013; accepted March 22, 2013

nylon syringe filter (13 mm, 0.2 μm)는 Whatman (Middlesex, UK)을 사용하였다.

장비

시료전처리 장비로 곡류의 분쇄기는 food mixer (FM-681C, Hanil, Seoul, Korea), 채소류 및 과일류의 분쇄기는 Blixer 5 A Plus (Robot Coupe, Jackson, MS, USA)를 사용하였으며, 균질기는 Omni Macro Homogenizer를 사용하였다. Gas chromatography 방법을 이용하여 분석하였으며 detector는 mass selective detector와 electron capture detector를 사용하였고 chemstation software로 분석하였다.

추출 및 정제

시료는 식품공전 중 다중농약 다성분 분석법(10)으로 실험하였다. 농산물 1 kg을 대형분쇄기에 넣고 분쇄한 50 g을 정밀히 달아 혼합추출분쇄기병에 넣고 아세트니트릴 100 mL를 넣은 후 혼합추출분쇄기로 2-3분간 균질화한다. 이를 여과한 후 염화나트륨 10-15 g을 넣은 150 mL 분리병에 담고 마개를 막은 후 1분간 세게 흔들어 섞었다. 이를 약 1시간 정치하고 아세트니트릴과 물층을 분리시켰다. 상층액(아세트니트릴층) 20 mL를 취하고 40°C 이하의 수욕 상에서 감압농축하여 용매를 날려버렸다. 다시 20% 아세톤 함유 헥산 4 mL를 넣어 벽면의 잔류물을 완전히 녹인 후 사용하였다. 미리 후로리실 카트리지에 헥산 5 mL를 초당 2-3방울 정도의 속도로 유출하여 버린다. 이 카트리지에 20% 아세톤 함유 헥산 5 mL를 위와 같은 방법으로 유출하여 버린다. 이어서 20% 아세톤 함유 헥산 4 mL에 녹인액을 카트리지 상단에 넣고 초당 1-2방울 정도의 속도로 유출시켜 시험관에 받는다. 다시 카트리지가 용매에 젖어 있는 상태에서 20% 아세톤 함유 헥산 5

mL를 용출하여 동일시험관에 모은다. 용출액은 40°C 이하의 항온수조 중에서 질소가스로 농축하고 20% 아세톤 함유 헥산 2 mL를 가하여 시험용액으로 하였다.

기기분석

조제된 표준용액과 시험용액을 electron capture detector가 부착된 GC-ECD (Agilent 7890, Palo Alto, CA, USA)에 주입하여 표준용액과 시험용액간의 머무름시간과 면적을 비교하여 정량분석하였으며, GC-MS 분석은 GC-MSD (Agilent 7890/5975)를 사용하여 확인하였다. 그때의 분석조건은 Table 1, 2와 같았다.

회수율 측정

Uniconazole 표준품을 정칭한 후 아세톤으로 용해하여 1,000 mg/L의 stock solution을 조제하였다. 분석대상 농약의 혼합표준용액 1,000 mg/L으로부터 10.0, 1.0 mg/L 용액을 조제하였다. 첨가 회수 실험은 엽채류인 겨자채를 대상으로 하여 0.05, 0.5 mg/kg의 농도가 되도록 표준용액을 첨가 한 후 시료와 동일하게 3회 반복처리하여 회수율을 측정하였다.

결과 및 고찰

Uniconazole의 확인

본 연구의 분석조건에 따라 표준물질을 GC-ECD로 분석한 결과 머무름 시간은 11.693분으로 검출되었고, GC-MSD로 확인되었다(Fig. 1). Mass spectrum에서 나타난 주요 fragment ion은 234, 70등으로 나타났다. 검출한계와 정량한계는 각각 0.002와 0.007 mg/kg였다.

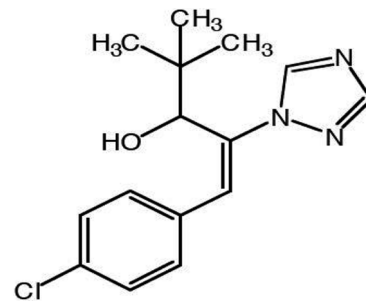


Fig. 1. Chemical structure of uniconazole.

Table 1. Instrumental condition of GC-ECD for uniconazole analysis

Column	DB-1701 (0.3 mm×30 m×0.25 μm)
Oven temperature	150°C (2 min)→10°C/min→240°C (2 min) →15°C/min→280°C (20 min)
Injection temperature	230°C
Detector temperature	320°C
Gas flow	N ₂ (1.5 mL/min)

Table 2. Instrumental condition of GC-MSD for uniconazole analysis

Instrument	HP7890A-5975MSD
Column	HP-5MS (30 m×320 μm×0.25 μm)
Oven temperature	100°C (2 min)→10°C/min→ 280°C (12 min)
Injection temperature	230°C
Carrier gas	He (Splitless, 1.0 mL/min)
Ionization method	EI
Ion source temperature	230°C
Transfer line temperature	150°C
Scan range	m/z 50-500
Ionization energy	70 eV
Scan rate	3.21 scans/sec

Table 3. Recovery of uniconazole in spiked samples by GC-ECD

Compound	Fortification (mg/kg)	Recovery (%)
Uniconazole	0.05	101.2±2.3
	0.5	105.3±4.1

Table 4. Number of samples and range of concentration for uniconazole detected in agricultural products

Agricultural products	No. of sample detected /No. of total sample	Range of conc. (mg/kg)
Gyojache	8/3,632(0.22%)	0.311-2.2
Korea cabbage	2/3,632(0.06%)	0.098-1.295
Rocket	1/3,632(0.03%)	0.771
Kale	3/3,632(0.08%)	0.337-1.096
Total	14/3,632(100%)	0.098-2.2

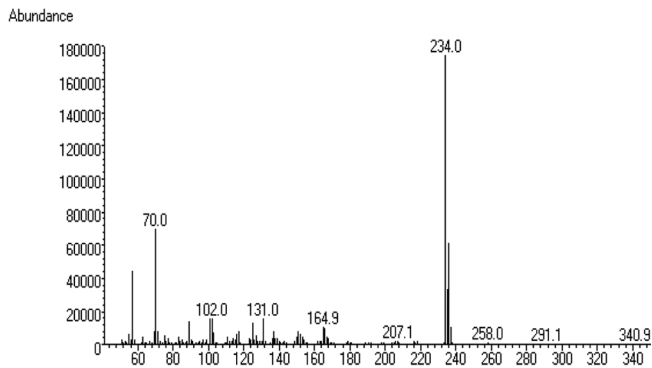


Fig. 2. Mass spectra of uniconazole.

Uniconazole에 대한 회수율 조사

GC-ECD로 겨자채에 0.05 및 0.5 mg/kg 수준으로 uniconazole 표준용액을 첨가하여 회수율을 구한 결과는 Table 3와 같다. 회수율은 98.9%에서 109.4%로 나타났다.

Uniconazole에 대한 잔류실태 조사

2012년 1월부터 8월까지 서울지역에 유통되고 있는 농산물 중 엽채류 3,632건에 대하여 uniconazole의 모니터링을 실시한 결과 uniconazole이 14건 검출되었다. 품목별로는 검출된 농산물 중 겨자채가 8건으로 가장 많이 검출되었다. uniconazole의 검출량은 0.098 mg/kg에서 2.2 mg/kg로 나타났다(Table 4).

An과 Shin (11)은 GC-ECD로 측정된 쌀에서의 uniconazole 회수율이 0.5 mg/kg 수준에서 평균 96.4%였다고 보고한 바 있으며, GC-ECD로 측정된 본 연구의 결과인 105.3%와 비슷한 것으로 나타났다. Uniconazole은 모니터링 결과 주로 겨자채등 쌈채류에서 많이 검출되었으므로, 본 연구에서는 An과 Shin(11)의 연구와 달리 소비자들이 많이 이용하는 쌈채류인 겨자채를 사용하여 회수율을 측정하였다. 또한 Pang 등(12)이 gel permeation chromatography를 이용하여 분석한 회수율은 79%에서 82%로 본 연구결과가 다소 높게 나타났다. 또한 Xue 등(8)이 HPLC로 보고한 81.8%에서 98.1% 보다 높은 결과를 나타내었다.

2008년도에 EPA (Environmental Protection Agency)에서는 uniconazole의 농산물에 대한 잔류허용량을 0.01 ppm으로 설정하였고(13), 본 연구의 모니터링 결과는 EPA의 잔류허용량을 모두 초과한 결과였다.

본 연구의 모니터링 결과 uniconazole이 검출된 14건 모두 엽채류인 쌈채류로서 8건이 겨자채인 것으로 나타나 앞으로 겨자채등 쌈채류를 소비자가 이용할 경우 물로 깨끗이 수세한 후 이용하는 것이 바람직하다고 생각된다.

아울러 최근 중국에서 수입되는 농산물이 점차 증가하는 추세에 있으므로 중국 수입 농산물 관리시 중국에서 등록되어 사용되고 있는 농약에 대한 검사가 철저히 이루어져 할 것으로 생각된다.

또한 현재 국내에 유통되고 있는 농산물중 엽채류에 대한 uniconazole의 잔류실태조사를 지속적으로 실시할 필요가 있으며, 본 연구는 uniconazole 농약에 대하여 사전 예방적 안전관리 방안을 마련하는데 중요한 기초자료가 될 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 2012년 1월부터 8월까지 농산물 중 엽채류에 대하여 GC-ECD 및 GC-MSD를 이용하여 uniconazole의 잔류실태조사를 실시하였다. 겨자채에 표준용액을 0.05, 0.5 mg/kg 농도로 하여 회수율을 측정된 결과 98.9%에서 109.4%까지 양호한 결과를 나타내었다. 2012년 1월부터 8월까지 서울지역에 유통되고 있는 농산물 중 엽채류 3,632건에 대하여 모니터링을 실시한 결과 14건에서 uniconazole이 검출되었다. Uniconazole의 검출량은 0.098 mg/kg에서 2.2 mg/kg로 나타났다. 본 연구를 통하여 동시분석법으로 보다 효율적인 검사가 가능할 것으로 기대된다.

References

- Institute inquiry into plant growth regulator in china. <http://www.tech-food.com/news/2011-6-22/n0553635.htm>. Accessed Jan. 2, 2012.
- Eum SJ, Park KI, Oh W, Kim KW. Plant growth retardants can inhibit stem elongation and improve flowering rate in *Lilium concolor* var. *partheion* and *L. dauricum*. *Flower Res. J.* 18: 38-43 (2010)
- Seok YC, Shin HC, Park NC, Kim DH, Park JC, Huh MR. Effect of uniconazole treatment at last year on the growth of *Punica granatum* and *Callicarpa Japonica Thunberg*. *Korean Society for People, Plants and Environment* 10(4): 107-111 (2007)
- Pylypiw HM. Rapid gas chromatographic method for the multi-residue screening of fruits and vegetables for organochlorine and organophosphate pesticides. *J. AOAC Int.* 76: 1369-1373 (1993)
- Obana H, Hori S. Latest analytical methods for the residual pesticides in foods. *Jpn. J. Tox. Env. Health.* 42: 1-16 (1996)
- Lee SM, Papatkakis ML, Feng HC, Gray FH, Joyce EC. Multi-Pesticide Residue Method for Fruits and Vegetables. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 339: 376-383 (1991)
- Fan SX, Li WP, Zhang Q, Zhang WJ. Simultaneous determination of 13 phytohormones in oilseed rape tissues by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry and the evaluation of the matrix effect. *J. Sep. Sci.* 34: 640-650 (2011)
- Xue J, Wang S, You X, Dong J, Han L, Liu F. Multi-residue determination of plant growth regulators in apples and tomatoes by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Sp.* 25: 3289-3297 (2008)
- Wang P, Liu D, Gu X, Jiang S, Zhou Z. Quantitative analysis of three chiral pesticide enantiomers by high-performance column liquid chromatography. *J AOAC Int.* 91: 1007-1012 (2008)
- KFDA. Korea Food Code. Korea Food Industry Association, Munsyungsa, Seoul, Korea. pp. 10-4-10 - 10-4-12 (2011)
- An EM, Shin HS. Gas chromatographic determination of pesticide residues using electron-capture detector and mass spectrometry. *J. Food Sci. Biotechnol.* 20: 1299-1306 (2011)
- Pang GF, Cao YZ, Zhang JJ, Fan CL, Liu YM, Li XM, Jia GQ, Li ZY, Shi Y Q, Wu YP, Guo TT. Validation study on 660 pesticide residues in animal tissues by gel permeation chromatography clean up/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1125: 1-30 (2006)
- EPA. Uniconazole-P; Pesticide tolerance. *Federal Register* 73: 51732-51736 (2008)